

***IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE***

Applicant: Zhonghua ZHOU et al.

Title: TITANIUM DIOXIDE FINE PARTICLES AND METHOD  
FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD FOR  
PRODUCING VISIBLE LIGHT ACTIVATABLE  
PHOTOCATALYST

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 09/17/2003

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- JAPAN Patent Application No. 2002-271575 filed 09/18/2002.
- JAPAN Patent Application No. 2002-271576 filed 09/18/2002.
- JAPAN Patent Application No. 2003-050678 filed 02/27/2003.
- JAPAN Patent Application No. 2003-050677 filed 02/27/2003.
- JAPAN Patent Application No. 2003-081940 filed 03/25/2003.

- JAPAN Patent Application No. 2003-275370 filed 07/16/2003.
- JAPAN Patent Application No. 2003-275369 filed 07/16/2003.

Respectfully submitted,

Date September 17, 2003

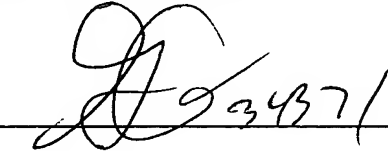
FOLEY & LARDNER

**Customer Number: 22428**

Telephone: (202) 672-5414

Facsimile: (202) 672-5399

By

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Schwaab', is written over a horizontal line. To the right of the signature, the number '25479' is handwritten.

Richard L. Schwaab  
Attorney for Applicant  
Registration No. 25,479

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    9 月 1 8 日  
Date of Application:

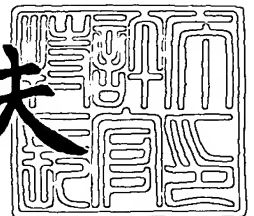
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 7 1 5 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 7 1 5 7 5 ]

出      願      人            東 芝 セ ラ ミ ッ ク ス 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月    6 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 1 4 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA2038P

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02  
B01J 21/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

【氏名】 周 忠華

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

【氏名】 徳岳 文夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

【氏名】 島井 駿蔵

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

【氏名】 近藤 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会  
社 開発研究所内

【氏名】 伊東 勇吾

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100101878

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光活性型光触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む 2 種類以上のアニオンがドーピングされていることを特徴とする可視光活性型光触媒。

【請求項 2】 前記粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 3】 前記二酸化チタンは、チタン原子に結合する酸素原子数が、非化学量論的であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 4】 前記窒素および炭素の各濃度は、0.01 原子%以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 5】 前記粒子の粒径は、1  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 6】 波長 400 nm 以上 600 nm 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示すことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光活性型光触媒に関し、より詳細には、可視光の照射に対して活性を示し、このような光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等に好適に用いることができる可視光活性型光触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

二酸化チタン等の半導体粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、光励起により生成した電子および正孔が、該半導体粒子表面に移動し、周囲に存在するイオン種や分子種に作用して、光触媒反応と呼ばれる様々な反応を引き起こす。

特に、二酸化チタン微粒子は、その表面に生じた正孔が、強力な酸化力を有していることから、塗料、繊維製品、シックハウスの解消、工業排水・排ガスの無害化処理剤等への応用が種々提案されており、一部は既に実用化されている。

#### 【0003】

従来、光触媒技術分野において使用されている二酸化チタン微粒子は、アナターゼ型またはルチル型の結晶質である。

アナターゼ型またはルチル型の二酸化チタンのバンドギャップは、それぞれ 3.2 eV（波長 387.5 nm に相当）または 3.0 eV（波長 413.3 nm に相当）であるため、励起光としては、それぞれ波長 387.5 nm 以下または波長 413.3 nm 以下の短波長光、すなわち、紫外線以外の光は利用されていなかった。

#### 【0004】

このため、前記結晶質の二酸化チタンは、光の中に紫外線がほとんど存在しない屋内等で使用される内装塗料、繊維製品、シックハウス解消剤等の用途においては、機能を果たすことは困難であり、實際上、用途範囲は制限されていた。

これに対して、最近では、太陽光および人工光を効率よく利用する目的で、可視光の照射により触媒活性を示す二酸化チタンの開発が種々検討されるようになってきた。

#### 【0005】

例えば、特許文献 1 には、高減圧下で、水素プラズマ処理、希ガス類元素プラズマ処理をしたり、希ガス類元素のイオン注入、または、真空下での高温加熱等の方法を用いて、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶格子構造を酸素欠乏型とし、これにより、可視領域の光照射での触媒活性を発現させた可視光活性型光触媒およびその製法が開示されている。

#### 【0006】

また、二酸化チタンに窒素ドーピングすることによる可視光応答型の二酸化チタン光触媒もある（非特許文献1参照）。例えば、特許文献2には、結晶内に窒素が存在する特定の二酸化チタン結晶が可視光の照射に対して触媒活性を示すことが開示されている。

窒素ドーピングされた二酸化チタンは、ドーピングされた窒素が、格子間の隙間に入った状態、または、格子酸素のサイトに窒素が置換された形で入っている状態の構造となっている。

このような窒素ドーピングされた二酸化チタンは、塩化チタン溶液をアンモニア中で加水分解することにより、または、二酸化チタンをアンモニアガス中で加熱することにより合成することができる。

#### 【0007】

上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンにおいては、酸素欠乏欠陥またはTi-Nの結合により、二酸化チタン光触媒に可視光活性がもたらされると考えられる。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特許第3252136号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-190953号公報

##### 【非特許文献1】

“Nikkei Mechanical 2001.10”, no. 565, p. 36-45

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンは、可視光による光触媒活性が必ずしも十分に高いとは言えず、また、光触媒活性の安定性に劣る等の課題を有していた。

#### 【0010】

例えば、窒素ドーピングされた二酸化チタンのTi-N結合に基づくXPS（X線光電子分光法）分析によるピークは、空気中での熱処理により消失するという報



告もあることから、上記のような技術的課題が生じる原因としては、空気と接触している粒子表面においては、酸素欠乏欠陥またはTi-N結合が不安定であることによるものと推測される。

#### 【0011】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒を提供することを目的とするものである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る可視光活性型光触媒は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングされていることを特徴とする。

このように構成された可視光活性型光触媒は、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンによる可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示し、しかも、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

#### 【0013】

前記粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることが好ましい。

高い光触媒活性を保持させる観点から、光触媒粒子の主成分である二酸化チタン成分の含有量を規定したものである。

#### 【0014】

また、前記二酸化チタンは、チタン原子に結合する酸素原子数が、非化学量論的であることが好ましい。

このような二酸化チタンに、窒素および炭素をアニオンドーピングすることにより、優れた可視光活性を示すことができる。

#### 【0015】

さらに、前記窒素および炭素の各濃度は、0.01原子%以上であることが好ましい。

高い光触媒活性およびその安定性、持続性等の観点から、窒素および炭素のド

ーバント濃度を規定したものである。

#### 【0016】

また、前記可視光活性型光触媒の粒子は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明に係る光触媒の粒子は、十分な光触媒活性の発現および溶剤等への良好な分散性等を担保する等の観点から、このような微粒子であることが好ましい。

#### 【0017】

前記可視光活性型光触媒は、波長 $400\text{nm}$ 以上 $600\text{nm}$ 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール（IPA）酸化活性を示すものである。

可視光の照射下において、IPA酸化活性を示すことにより、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス $\text{NO}_x$ 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する等の可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮される。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る可視光活性型光触媒は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングされているものである。

このように、少なくとも窒素および炭素の2種類のアニオンがドーピングされた二酸化チタンは、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンとは異なる構成を有しており、このような従来の可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示すものである。しかも、その光触媒活性の安定性、持続性に優れており、空気と接触した場合であっても容易に失活することはない。

なお、紫外線照射に対する光触媒活性も、従来の二酸化チタン光触媒と同程度以上の性能を示す。

#### 【0019】

前記粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることが好ましく、より好ましくは、95重量%以上である。

二酸化チタン成分の含有量が80%未満である場合は、十分な光触媒活性が得られない。

したがって、20重量%未満の範囲であれば、二酸化チタンの可視光照射による光触媒活性を損なわない限り、他の無機化合物等を混合した複合粒子を用いることができる。

二酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛等を挙げることができる。

#### 【0020】

前記二酸化チタンには、ルチル型（正方晶系）、アナターゼ型（正方晶系）、ブルッカイト型（斜方晶系）の3種の変態があり、いずれもチタン原子に酸素原子が6配位した、ゆがんだ八面体の稜が共有された構造を有している。本発明においては、このうち、光触媒活性を発現させる観点から、ルチル型またはアナターゼ型のものを用いることが好ましく、特に、アナターゼ型が好ましい。

#### 【0021】

本発明においては、この二酸化チタンを主成分とする粒子に、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングすることにより、可視光活性型光触媒を得る。

ドーパント濃度は、窒素および炭素のそれぞれについて、0.01原子%以上であることが好ましく、より好ましくは、0.03原子%以上5.0原子%以下である。

前記各ドーパント濃度が0.01原子%未満である場合は、可視光照射に対する十分な光触媒活性が得られず、特に、初期活性の立ち上がりが遅く、しかも、立ち上がり勾配が小さく、可視光の強度や用途等によっては、その目的を十分に達成することが困難な場合がある。

#### 【0022】

上記のアニオンドーピングにおいては、必須ドーパントである窒素アニオンおよび炭素アニオン以外に、第3のアニオンまたはそれ以上のアニオンをドーピングしてもよい。

ドーピングされるアニオンの種類は、特に限定されないが、例えば、硫黄（S）、

セレン (S e)、リン (P)、ヒ素 (A s)、ケイ素 (S i)、ホウ素 (B)、フッ素 (F)、塩素 (C l)、臭素 (B r) 等のアニオンを挙げることができる。

### 【0023】

上記窒素、炭素等のアニオンをドーピングする方法としては、特に限定されるものではなく、通常、この種のドーブにおいて用いられる、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法等の方法を採用して差し支えない。

具体的には、イオン注入装置を用いて、窒素アニオンや炭素アニオン源からの加速イオンを二酸化チタンターゲットに打ち込む方法により行うことができる。また、シアン (H C N)、シアン酸もしくはイソシアン酸 (H O C N)、低級アミン ( $R N H_2$ 、 $R_2 N H$ 、 $R_3 N$ )、アゾ、ジアゾ化合物等を含有する溶液、または、これらとアンモニア ( $N H_3$ ) とを含有する溶液中で、塩化チタン ( $T i C l_4$ ) 等の溶液状ハロゲン化チタンを加水分解する方法を用いることもできる。あるいはまた、シアン、シアン酸またはイソシアン酸、低級アミン等またはこれらとアンモニアとを含有するアルゴン等の不活性ガス気流中で、または、メタン、プロパン等の炭化水素とアンモニアとの混合ガス気流中で、二酸化チタンを熱処理 (アニール) する方法等によっても行うことができる。

### 【0024】

なお、窒素アニオンと炭素アニオンとは、それぞれ別の化合物の分解によってドーブしてもよい。このとき、窒素アニオンと炭素アニオンのドーピングは、同時でも、逐次でもよく、また、ドーブ時期についても、その態様に応じて、粒子形成時または形成後のいずれであってもよい。

### 【0025】

前記二酸化チタン ( $T i O_2$ ) は、化学量論的には、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数は 2 個である。

本発明においては、このような化学量論的な化学組成からなる二酸化チタンに、上記アニオンをドーブすることにより、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数が、化学量論的な数である 2 個よりもずれた、すなわち、非化学量論的な

数を有するような構造とすることが好ましい。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができるものと考えられる。

具体的には、1個のチタン原子に対して結合している酸素原子数は、1.90以上2.00以下となることが好ましい。

#### 【0026】

前記可視光活性型光触媒粒子の粒径は、十分な光触媒活性および溶媒への分散性等の観点から、1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、0.01  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下である。

このような粒径範囲にある二酸化チタン光触媒粒子は、微粒子であるため、塗料用途等にも、好適に用いることができる。

#### 【0027】

本発明に係る可視光活性型光触媒は、波長400 nm以上600 nm以下の可視光の照射下において、イソプロパノール（IPA）酸化活性を示すものである。

IPAの酸化反応は光触媒活性の評価の標準的な方法の一つとして知られている。IPAは酸化されると、アセトンを生成する。さらに、酸化反応が進行すると、最終的には、二酸化炭素と水を生成する。

このような可視光の照射下におけるIPAの酸化反応の促進作用、すなわち、IPA酸化活性を示すことは、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス $\text{NO}_x$ 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する能力を持つことを意味し、可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮されと言える。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

##### 〔実施例1〕

窒素0.25原子%および炭素0.1原子%をドーピングした二酸化チタン微粒子

(一次粒径約 5 ～ 3 0 n m) を合成し、光触媒を作製した。

この光触媒について、可視光に対する光触媒活性を評価した。

#### 【 0 0 2 9 】

この可視光活性評価試験は、下記の方法により行った。

まず、上記により合成した光触媒粒子 0 . 2 g をエタノールに分散させて、これを 1 0 c m × 1 0 c m の塩化ビニル板に塗布した。

次に、この塩化ビニル板を、容積 1 リットルのテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール ( I P A ) 蒸気を含んだ空気をバッグ中に 1 時間循環させ、光触媒粒子のガス吸着を飽和させた。

この状態を可視光照射前の状態として、バッグ中の I P A およびアセトンの濃度をガスクロマトグラフィにより測定したところ、 I P A は 1 5 0 0 p p m 、アセトンは未検出 ( N D ) であった。

そして、前記テドラーバッグを、 4 1 0 n m より短波長の紫外線をカットするカバーを付けた蛍光灯により、波長 4 2 0 n m 、強度 1 m W / c m <sup>2</sup> で 5 時間照射した。照射開始 3 0 分毎に、 I P A 濃度および I P A の酸化により生成したアセトンの濃度を測定した。

この結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 0 】

##### [ 実施例 2 ]

窒素 0 . 2 5 原子% および炭素 0 . 0 5 原子% をドーピングした二酸化チタン微粒子 ( 一次粒径約 5 ～ 3 0 n m ) を合成し、光触媒を作製した。

この光触媒について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 1 】

##### [ 実施例 3 ]

窒素 0 . 2 5 原子% および炭素 0 . 0 0 5 原子% をドーピングした二酸化チタン微粒子 ( 一次粒径約 5 ～ 3 0 n m ) を合成し、光触媒を作製した。

この光触媒について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評

価した。

この結果を表 1 に示す。

### 【0032】

#### [比較例 1]

窒素 0.25 原子% をドーピングした二酸化チタン微粒子（一次粒径約 5 ～ 30 nm）を合成し、光触媒を作製した。

この光触媒について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

### 【0033】

#### [比較例 2]

市販の酸素欠乏型二酸化チタン微粒子（エコデバイス株式会社製；E-03）について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

### 【0034】

【表 1】

照射時間			照射前	30 分	60 分	90 分	300 分
実施例	1	IPA (ppm)	1500	1350	1100	800	0
		アセトン (ppm)	ND	350	880	1300	3300
	2	IPA (ppm)	1500	1400	1200	1000	150
		アセトン (ppm)	ND	120	310	550	1900
	3	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1100	350
		アセトン (ppm)	ND	ND	260	430	1600
比較例	1	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1150	400
		アセトン (ppm)	ND	ND	250	400	1500
	2	IPA (ppm)	1500	1460	1380	1200	528
		アセトン (ppm)	ND	ND	190	300	1300

### 【0035】

表 1 に示した評価結果から、窒素および炭素の 2 種類のアニオンをドーピングした二酸化チタン光触媒粒子（実施例 1 ～ 3）は、可視光の照射によって、IPA の酸化反応により生成したアセトンが検出され、可視光に対する光触媒活性を示すことが認められた。

また、これらの実施例 1～3 の光触媒は、同じ照射時間でのアセトンの生成量から、窒素のみをドーピングした場合（比較例 1）または酸素欠乏欠陥型の市販品（比較例 2）よりも、優れた光触媒活性を示し、特に、実施例 1 は、比較例 1 および 2 と比べて、2 倍以上の IPA 酸化活性を示すことが認められた。

なお、光を照射しない暗い状態のままでは、変化は観察されなかった。

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係る可視光活性型光触媒は、従来の可視光活性型光触媒に比べて、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

このため、本発明に係る可視光活性型光触媒は、その光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等の様々な用途に好適に用いることができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光照射に対して従来品よりも高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒を提供する。

【解決手段】 二酸化チタン成分の含有量が80重量%以上の粒子であって、少なくとも窒素および炭素を各0.01原子%以上含む2種類以上のアニオンがドーピングされている粒径1  $\mu$ m以下の光触媒粒子によれば、波長400nm以上600nm以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示す。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 1 5 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 1 1 2 2 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年    8 月    9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

東芝セラミックス株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 9 年    9 月    8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号

氏 名

東芝セラミックス株式会社